



AUSLEGESCHRIFT

1 222 669

Int. Cl.:

C

Deutsche Kl.: 39 b - 22/04

Nummer: 1 222 669

Aktenzeichen: U 9415 IV c/39 b

Anmeldetag: 24. November 1962

Auslegetag: 11. August 1966

1

Die Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen unter Formgebung.

Es ist bekannt, daß die als Polyurethane bekannten polymeren Materialien, die einen großen Bereich physikalischer Eigenschaften haben, durch Reaktion eines polyfunktionellen Isocyanates mit einer polyfunktionellen chemischen Verbindung, die ein aktives Wasserstoffatom in ihrer Struktur hat, hergestellt werden. Allgemein sind die bei der Herstellung solcher Polyurethane verwendeten Komponenten flüssig, und mit Ausnahme bestimmter, begrenzter Fälle sind die in Verbindung mit den Isocyanaten verwendeten Verbindungen Polyhydroxylverbindungen mit relativ niedrigem Molekulargewicht. Die Polyurethanendprodukte sind im allgemeinen vernetzt.

Es wäre sehr zweckmäßig, wenn man solche Polyurethane mittels Komponenten herstellen könnte, die ein höheres Molekulargewicht als die üblichen Komponenten besitzen. Die Verwendung solcher Komponenten ist jedoch von vielen Schwierigkeiten begleitet, z.B. bei der Handhabung und beim Mischen sowie durch Schrumpfen bei der Verwendung inerten Lösungsmittel, usw.

Ziel der Erfindung ist daher ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, bei dem höhermolekulare Komponenten bei der Polyurethanreaktion verwendet werden, insbesondere die Verwendung hochmolekularer, filmbildender Polymerisate mit aktiven H-Atomen als eine der Komponenten bei der Polyurethanherstellung. Das hochmolekulare, filmbildende Polymerisat wird als Lösung in einem Lösungsmittel, das mit den in der Reaktion verwendeten polyfunktionellen Isocyanaten reaktionsfähig ist, verwendet. Außerdem sollen bei diesem neuen Verfahren praktisch keine Probleme bei der Handhabung und dem Vermischen auftreten, die Schrumpfung des fertigen Polyurethans praktisch unbeachtlich sein und die so hergestellten vernetzten Polyurethane verbesserte Eigenschaften aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls verschäumten Polyurethanen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit Lösungen von gegebenenfalls filmbildenden, gegebenenfalls stickstoffhaltigen, aktive H-Atome aufweisenden Polymerisaten mit mit Isocyanaten reaktionsfähigen Gruppen sowie gegebenenfalls Wasser unter Formgebung ist nun dadurch gekennzeichnet, daß Lösungen von aktiven Wasserstoffatome aufweisenden Lösungsmitteln mit darin durch Polymerisation von α, β -ungesättigten Monomeren hergestellten, aktive H-Atome aufweisenden Polymerisaten verwendet werden.

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen unter Formgebung

Anmelder:

Union Carbide Corporation,
New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr. W. Schalk, Dipl.-Ing. P. Wirth,
Dipl.-Ing. G. E. M. Dannenberg
und Dr. V. Schmied-Kowarzki, Patentanwälte,
Frankfurt/M., Große Eschenheimer Str. 39

Als Erfinder benannt:

Paul Stamberger, Baltimore, Md. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 28. November 1961
(155 467)

2

Die erfindungsgemäß zu verwendende reaktionsfähige Lösung besteht aus zwei wesentlichen Komponenten: einem relativ hochmolekularen, filmbildenden Polymerisat und einem gegen NCO-Gruppen reaktionsfähigen Lösungsmittel für dieses Polymerisat. Die in dieser reaktionsfähigen Lösung verwendeten filmbildenden Polymerisate enthalten Reste, die mit dem $-N=C=O$ -Radikal des zur Herstellung des Polyurethans verwendeten Polyisocyanates reaktionsfähig sind. Solche Reste, die aktive Wasserstoffatome enthalten, können in verschiedener Weise in das Polymerisat eingeführt werden. Im Fall eines Homopolymerisates muß das zur Bildung des Homopolymerisates verwendete, äthylenisch ungesättigte Monomere mindestens einen solchen reaktionsfähigen, an den zur Bildung der Polymerisatkette verantwortlichen Vinylrest gebundenen Rest enthalten. Bei einem Mischpolymerisat muß mindestens eines der zur Herstellung des Mischpolymerisates verwendeten, äthylenisch ungesättigten Monomeren mindestens einen derartigen reaktionsfähigen Rest enthalten, wobei es nicht notwendig ist, daß alle Monomeren solche Reste enthalten. Die Verteilung derartiger reaktionsfähiger Reste ist nicht auf die Endstellung begrenzt; solche Reste können sich im Gegenteil an verschiedenen Stellen der gesamten Polymerisatkette befinden.

Die Art der Stickstoffbindung zwischen dem Polyisocyanat und dem filmbildenden Polymerisat kann durch richtige Wahl des reaktionsfähigen Restes auf der Polymerisatkette beliebig variiert werden. Die Herstellungsweise und die Merkmale der Art der Bindung sind bekannt (vgl. zum Beispiel »Block and Graft Polymers«, von William J. Burlant und Allan S. Hoffman, Reinhold Publishing Company [1960], S. 79 bis 90).

Wie oben angegeben, enthält der reaktionsfähige Rest ein aktives Wasserstoffatom. (Der Ausdruck »aktives Wasserstoffatom« bezieht sich auf Wasserstoffatome, die auf Grund ihrer Stellung im Molekül eine Aktivität gemäß dem Zerewitinoff-Test [vgl. Journ. Am. Chem. Soc., 49, S. 3181, 1927] zeigen.) Beispiele solcher verwendbaren, reaktionsfähigen Reste sind $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, $-\text{CONH}_2$, substituierte Ammoniumverbindungen, wie z. B. äquaternäre Ammoniumverbindungen oder Mercaptoverbindungen. Monomere mit reaktionsfähigen Resten sind z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 2-Oxyäthylmethacrylat, tert.-Butylaminoäthylmethacrylat, Diglykol-ester der Itaconsäure, Acrylamide oder substituierte Acrylamide.

Ist der reaktionsfähige Rest im Polymerisat ein Stickstoffderivat, so wirkt er auch als Katalysator für die Polyurethanbildung. In diesem Fall ist es nicht wesentlich, daß das Polymerisat ein filmbildendes ist, obgleich dies eine Ausnahme der oben gegebenen allgemeinen Regel darstellt.

Wo der reaktionsfähige Rest eine Carboxylgruppe ist, kann es zweckmäßig sein, die Struktur des filmbildenden Polymerisates für bestimmte Zwecke zu modifizieren. Das heißt, genauer gesagt, es ist bekannt, daß das Reaktionsprodukt von COOH - und $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Resten ein Amid plus CO_2 ist. Diese Reaktion ist zur Schaumherstellung zweckmäßig, jedoch oft ungeeignet, wenn im fertigen Produkt eine Porosität vermieden werden soll. Ein Merkmal der Erfindung zur Vermeidung einer Bildung poröser Produkte in solchem Fall ist es, ein salzbildendes Stickstoffderivat mit den Carboxylgruppen des filmbildenden Polymerisates umzusetzen, so daß der Reaktionsmechanismus der Komponenten geändert wird (vgl. französische Patentschrift 1 345 807).

So kann z. B. ein primäres oder sekundäres Amin eingeführt werden, das die Bildung einer Harnstoffbindung mit dem $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Rest bewirkt. Weiterhin können Aminoalkohole eingeführt werden, wodurch die Hydroxylgruppe mit $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ unter Bildung von Urethanbindungen reagiert. In diesen Fällen können nichtporöse Filme oder Massen mit dem substituierten COOH -Rest erhalten werden.

Wie oben angegeben, können äthylenisch ungesättigte Monomere zur Bildung von Homopolymerisaten verwendet werden, die als filmbildende Polymerisate der Erfindung geeignet sind; oder sie werden vorzugsweise zur Herstellung von Mischpolymerisaten durch Mischpolymerisation mit einem oder mehreren weiteren äthylenisch ungesättigten Monomeren, die — jedoch nicht notwendigerweise — einen mit dem $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Rest der Polyisocyanate reaktionsfähigen Rest enthalten, verwendet. Andere Monomere ohne solche reaktionsfähigen Reste sind Styrole, z. B. Styrol, Vinyltoluol, 2,5-Dichlorstyrol oder 2,4-Dimethylstyrol, Butadiene, z. B. Butadien,

Dichlorbutadien oder Isopren, Acrylsäureester, d. h. Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate, oder Vinyl-ester, d. h. Vinylnaphthalin oder Vinylpyridin, in unterschiedlichen Kombinationen, was von den gewünschten End Eigenschaften in den zu bildenden Polyurethanen abhängt. Bei der Mischpolymerisation können auch Säuren, wie Fumar-, Malein- oder Itaconsäure, verwendet worden sein.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß filmbildende Polymerisate mit aromatischen und/oder aliphatischen Resten verwendet werden können. Die Wahl des besonderen Restes hängt von den gewünschten endgültigen Eigenschaften des vernetzten Polyurethans ab. So liefern z. B. filmbildende Polymerisate mit aromatischen Resten häufiger ein steiferes Produkt, während solche mit aliphatischen Resten weichere Produkte liefern.

Das Molekulargewicht der filmbildenden Polymerisate variiert notwendigerweise innerhalb vernünftig weiter Grenzen, die vom besonderen, verwendeten Polymerisat abhängen. Im allgemeinen haben die filmbildenden Polymerisate ein Molekulargewicht oberhalb 5000, wobei die besten Eigenschaften mit filmbildenden Polymerisaten mit Molekulargewichten von 10 000 oder mehr erzielt werden. Die obere Grenze des Molekulargewichtes wird durch praktische Überlegungen bestimmt; das Molekulargewicht des Polymerisates soll nicht so hoch sein, daß eine etwa 10%ige Lösung (hergestellt durch Lösen des Polymerisates im reaktionsfähigen Lösungsmittel) nicht frei fließend ist, d. h., die Lösung sollte eine Viskosität von weniger als etwa 40 000 cP haben.

Das Gewichtsverhältnis des filmbildenden Polymerisates (bezüglich des Polyisocyanates, mit dem es umgesetzt werden soll) spielt eine äußerst wichtige Rolle bei den Eigenschaften des fertigen Polyurethans, da die Häufigkeit der reaktionsfähigen Reste Stellung und Anzahl der Bindungen bestimmt, die in der Reaktion zwischen den Polymerisaten und dem Polyisocyanat gebildet werden. (Dieses Gewichtsverhältnis wird hinfort »Äquivalentgewicht« genannt.) Zur Erzielung eines geeigneten Produktes bei der Isocyanatreaktion sollte das filmbildende Polymerisat eine Mindestanzahl reaktionsfähiger Reste enthalten, so daß das Äquivalentgewicht des Polymerisates nicht zu hoch ist, vorzugsweise unter 4000 liegt. Allgemein gilt, daß das Reaktionsprodukt um so weicher und elastischer ist, je höher das Äquivalentgewicht ist, und es um so härter wird, je niedriger dieses wird.

Das optimale Äquivalentgewicht für ein gegebenes Polymerisat — mit dem ein Endprodukt mit guten Eigenschaften hergestellt werden soll — kann durch einfache Vorversuche festgestellt werden. Da das Äquivalentgewicht eines gegebenen Polymerisates sowohl von den besonderen, zu seiner Herstellung verwendeten Monomeren als auch von dem Molverhältnis derselben abhängig ist, kann das Polymerisat ohne weiteres durch entsprechende Auswahl dieser Variablen mit einem speziellen gewünschten Äquivalentgewicht hergestellt werden.

Wie oben angegeben, ist die zweite wesentliche Komponente der erfindungsgemäß verwendeten neuen, reaktionsfähigen Lösung ein reaktionsfähiges Lösungsmittel für das filmbildende Polymerisat. Dieses Lösungsmittel muß folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Es muß ein Lösungsmittel für das filmbildende Polymerisat sein;

2. es muß mindestens zwei funktionelle Reste enthalten, die mit der —N=C=O -Gruppe des Polyisocyanates reaktionsfähig sind, so daß mit dem Polyisocyanat ein polymeres Reaktionsprodukt gebildet wird;
3. es soll unter den Polymerisationsbedingungen mit den zur Herstellung des filmbildenden Polymerisates verwendeten, äthylenisch ungesättigten Monomeren oder mit dem filmbildenden Polymerisat nicht oder nur in äußerst geringem Maß reaktionsfähig sein;
4. es soll mit dem zur Herstellung des Polyurethans verwendeten Polyisocyanat mischbar sein.

Als Lösungsmittel können z. B. verwendet werden Polyole (d. h. Glykole, Triole, Quadrole), Polyglykole oder Polyester bzw. ähnliche Flüssigkeiten mit mindestens zwei endständigen aktiven Wasserstoffatomen, z. B. in Form von —OH -, —COOH - oder SH -Gruppen. Typische Polyole sind z. B. Pentandiol-1,5, 2-Äthylpropandiol-1,3, 2-Methylpropandiol-1,3, Hexandiol, 3,4-Dioxycyclopentan oder seine Polyäther, Xylol- α,α -diole, Trimethylolpropan, Hexentriole oder Triole mit Polypropylen- oder Äthylenketten. Typische Polyglykole umfassen Polypropylen- oder Polyäthylenglykole mit Molekulargewichten bis zu etwa 4000, usw. Typische Polyester sind solche mit relativ niedrigem Molekulargewicht und niedriger Viskosität, die aus Hexandiol und Adipinsäure hergestellt worden sind, oder Polyester mit Resten cyclischer Diole oder Triole als Komponente. Die letztgenannten Verbindungen sind geeignete Lösungsmittel für Polymerisate, die in aliphatischen Polyolen unlöslich sind.

Die reaktionsfähige Lösung aus dem im reaktionsfähigen Lösungsmittel gelösten filmbildenden Polymerisat sollte mindestens etwa 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 20 bis 50 Gewichtsprozent Polymerisat enthalten. Lösungen mit mehr als 50 Gewichtsprozent filmbildendem Polymerisat sind für praktische Zwecke gewöhnlich zu viskos.

Die zur erfindungsgemäßen Herstellung der Polyurethane verwendeten Isocyanate müssen polyfunktionell sein. Solche Polyisocyanate sind z. B. Toluylendiisocyanate, Hexamethylendiisocyanate, Diphenylmethandiisocyanate, Naphthylendiisocyanate, Triphenylmethantriisocyanate, Phenylendiisocyanate, Bitoluylendiisocyanate, Dimethyldiphenylmethandiisocyanate oder Triisocyanatodiphenyläther.

Zur erfindungsgemäßen Herstellung der Polyurethane sollte ein Überschuß an Polyisocyanat verwendet werden. Im allgemeinen sollte das Verhältnis zwischen den —N=C=O -Resten und den anderen reaktionsfähigen Resten in der reagierenden Masse (einschließlich solcher im filmbildenden Polymerisat, im reaktionsfähigen Lösungsmittel und den anderen, gegebenenfalls vorhandenen Reaktionsteilnehmern außer dem Isocyanat) etwa 1 bis 5 : 1 betragen.

Wie bereits angegeben, sollte die Viskosität der reaktionsfähigen Lösung, die aus dem filmbildenden Polymerisat und dem reaktionsfähigen Lösungsmittel besteht, unter etwa 40000 cP liegen. Allgemein ausgedrückt sollte die Viskosität der reaktionsfähigen Lösung so sein, daß die Lösung durch einfaches Mischen mit weiteren Mengen der verwendeten polyfunktionellen, flüssigen Reaktionsteilnehmer zu verdünnen ist. Die Viskosität der reaktionsfähigen Lösung sollte auch niedrig genug sein, daß ein leichtes

Mischen der Polyisocyanate mit der reaktionsfähigen Lösung möglich ist.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zuerst die Lösung des filmbildenden Polymerisates im reaktionsfähigen Lösungsmittel in bekannter Weise hergestellt und dann mit dem Polyisocyanat und irgendwelchen anderen Reaktionsteilnehmern, die an der Polyurethanherstellung teilnehmen sollen, gemischt. So kann es z. B. zweckmäßig sein, die Menge der reaktionsfähigen Reste außer den der Polyisocyanate in der reagierenden Masse durch Zugabe anderer, aktive Wasserstoffatome enthaltender Verbindungen zu variieren. Das Polyurethanprodukt ist möglicherweise über die erfindungsgemäß verwendete Lösung ein Pfropfpolymerisat.

Auf Grund der vielen Variationsmöglichkeiten, die im erfindungsgemäßen Verfahren möglich sind, d. h. der gewünschten Eigenschaften im fertigen Produkt, dem Äquivalentgewicht der Reaktionsteilnehmer, der Art der gewünschten Bindung, den Voraussetzungen an die Löslichkeit (einschließlich der Möglichkeit, daß bestimmte Materialien die Bildung eines unerwünschten Niederschlages in der reaktionsfähigen Lösung bewirken), muß die Wahl der besonderen filmbildenden Polymerisate, Lösungsmittel und anderer zu verwendender Zusatzmittel großenteils auf experimenteller Basis erfolgen. Die vielen Möglichkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens machen es jedoch möglich, daß die reagierende Masse leicht so eingestellt werden kann, daß sie den gewünschten Eigenschaften entspricht.

Aus der britischen Patentschrift 851 668 ist es bekannt, harzartige Polyhydroxylverbindungen mit mehrwertigen Isocyanaten in Gegenwart von Lösungsmitteln zu Polyurethanen umzusetzen. Bei besonderen Reaktionen können in diesem bekannten Verfahren auch noch andere Polyhydroxylverbindungen der Reaktionsmischung zugesetzt werden. Dieser Literaturstelle kann jedoch die Verwendung von Lösungsmitteln, die mit den verwendeten Polyisocyanaten reaktionsfähig sind, nicht entnommen werden; ebenso wenig ist in dieser Literaturstelle die Verwendung von Lösungen beschrieben, bei denen die Lösungsmittel aktive Wasserstoffatome aufweisen und bei denen die mit den Polyisocyanaten umzusetzenden Polymerisate durch Polymerisation in dem genannten Lösungsmittel hergestellt worden sind. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden, wie oben angegeben bzw. wie aus den Beispielen zu ersehen ist, verbesserte Produkte erhalten.

Die folgenden Beispiele und Versuche veranschaulichen die verschiedenen neuen Möglichkeiten der Erfindung. In diesen Beispielen erfolgten die Polymerisationen in einem mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer versehenen Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffzylinder verbunden war, in bekannter Weise. Vor der Katalysatorzugabe wurde der Kolbeninhalt 30 Minuten mit Stickstoff durchgespült und erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde Toluol zugegeben und die im Kolben verbliebenen Spuren an Wasser durch azeotrope Destillation entfernt. Die Reaktion wurde bis auf einen nicht umgesetzten Monomergehalt von höchstens 5% durchgeführt.

Versuch A

(Produkt für Vergleichsversuch — Polymerisat ohne aktive H-Atome)

Der Kolben wurde mit 220 g Styrol einer Reinheit von 99% (inhibiert mit 0,02% tert.-Butylbrenz-

catechin), 125 g Äthylhexylacrylat einer Reinheit von 99% (inhibiert mit 0,05% Hydrochinon) und 400 g eines Polypropylenätherdiols (mit zwei endständigen Hydroxylgruppen, einem Molekulargewicht von 2000 und einem Äquivalentgewicht von 1000) beschickt. Nach Erhöhung der Kolbentemperatur auf 70°C wurden 1,5 g Azo-bis-butyronitril als Katalysator zugegeben und die Polymerisation dann 3 Stunden bei 130°C durchgeführt.

Aus der Reaktion wurde eine viskose Lösung mit 1,3% nicht umgesetztem Styrol und 2,5% Äthylhexylacrylat erhalten. Das Äquivalentgewicht der Lösung betrug 1800. Die Lösung konnte nicht mit anderen Polyolen, jedoch mit aromatischen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen verdünnt werden.

Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungen

Versuch B

Der Kolben wurde mit 220 g Styrol, 125 g Äthylhexylacrylat, 32 g Eisacrylsäure und 500 g des in Versuch A verwendeten Polypropylenätherdiols beschickt und die Polymerisation unter den im Versuch A verwendeten Bedingungen durchgeführt, wobei wiederum 1,5 g Azo-bis-butyronitril als Katalysator verwendet wurde.

Die erhaltene Polymerisatlösung enthielt 1,3% nicht umgesetztes Styrol, 2% Äthylhexylacrylat und 0,7% Acrylsäure. Das Äquivalentgewicht für den Carboxylrest wurde durch Titrieren der alkoholischen Lösung mit 2n-KOH bestimmt. Die für die Lösung bestimmte Zahl war 2950, die, auf den Polymerisatgehalt berechnet, gleich 1200 ist. Das Äquivalentgewicht für alle reaktionsfähigen Reste in der Lösung (Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen) war 1060. Der Polymerisatgehalt der Lösung betrug 41%. Diese Lösung konnte ohne Schwierigkeit mit mehrwertigen Alkoholen verdünnt werden und war mit den Polyisocyanaten verträglich.

Versuch C

Die Reaktion erfolgte gemäß Versuch A unter Verwendung von:

Styrol	220 g
Äthylhexylacrylat	125 g
Eisacrylsäure	128 g
Polypropylenätherdiol von Versuch A	600 g
Azo-bis-butyronitril	3 g

An nicht umgesetzten Monomeren wurden festgestellt: 1% Styrol, 2,1% Äthylhexylacrylat, 1% Acrylsäure. Das Carboxyläquivalentgewicht für die Lösung betrug 790 und für das Polymerisat selbst 325. Das Äquivalentgewicht der Lösung (für den Isocyanatrest) betrug 520. Die viskose Lösung war mit Polyolen, Polyäthern und anderen reaktionsfähigen, bei der Herstellung von Polyurethanen geeigneten Zusatzmitteln verträglich.

Die Produkte der Versuche A bis C wurden zur Herstellung zellförmiger Polyurethanprodukte verwendet. Die Beispiele 1 bis 4 erläutern Versuche mit Produkten, die durch Umsetzung von gemäß den Versuchen A bis C hergestellten Produkten mit Toluylendiisocyanat (80% 2,4- und 20% 2,6-Isomeres; Äquivalentgewicht = 37) erhalten wurden. Das übliche Verhältnis zwischen den —N=C=O-Resten und den anderen reaktionsfähigen Resten,

wie Hydroxyl- und Carboxylgruppen, wurde auf 2,8 eingestellt. Im folgenden wird für dieses Verhältnis die Bezeichnung

$$\frac{\text{NCO}}{\text{X}}$$

verwendet, wobei X die Summe der Äquivalente aller reaktionsfähigen Reste außer denen der Polyisocyanate ist. Die Wassermenge wurde so berechnet, daß ein Schaumstoff mit niedriger Dichte erhalten wurde.

Versuch D

Es wurde unter Verwendung eines Hydroxylgruppen enthaltenden Comonomeren ein Mischpolymerisat hergestellt. Ein solches Polymerisat reagiert mit Polyisocyanaten unter Bildung von Urethanbindungen, wobei keine Gasbildung eintritt. Ein solches Reaktionsprodukt eignet sich zur kontinuierlichen Herstellung von Filmen oder nichtporösen Gußstücken.

Es wurde folgende Reaktionsmischung verwendet:

Styrol	220 g
Äthylhexylacrylat mit einem Molekulargewicht und Äquivalentgewicht von 130 und 97,6%iger Reinheit	124,5 g
Oxyäthylmethacrylat	64 g
Triol mit einem Molekulargewicht von 400 und einem Äquivalentgewicht von 133	400 g

Das Reaktionsprodukt war eine viskose Lösung mit einem Äquivalentgewicht für die Hydroxylgruppe von 230.

Versuch E

Es wurde die Mischung von Versuch D verwendet, wobei jedoch statt des Triols das Diol gemäß Versuch A verwendet wurde. Es wurde eine viskose Lösung mit einem Äquivalentgewicht von 880 erhalten.

Versuch F

Zur Polymerisation wurden die folgenden Bestandteile gemischt:

Methylmethacrylat	300 g
Äthylhexylacrylat	100 g
Oxyäthylmethacrylat	25 g
Polypropylenglykol	500 g

Das verwendete Polypropylenglykol war ein Diol mit einem Molekulargewicht von 950, einem Äquivalentgewicht von 475, einer Viskosität von 75 cP und entsprach der Formel der anderen Polypropylenglykole. Als Katalysator wurden 3 g Azo-bis-butyronitril verwendet.

Das Endprodukt war eine sehr viskose Lösung mit einem Äquivalentgewicht für die OH-Gruppe von 725 und einem Gehalt an nicht umgesetzten Acrylestern von 2%.

Obgleich die Lösung sehr viskos war, konnte sie mit den für Polyurethanreaktionen üblicherweise verwendeten Polyhydroxylverbindungen verdünnt werden.

Beispiel 1

25 g des Reaktionsproduktes von Versuch B und 25 g eines von Trimethylolpropan hergeleiteten Poly-

oxypropylentriols mit einem Molekulargewicht von 2600, einer Hydroxylzahl von 63 (mg KOH/g), einer Viskosität von 440 cP bei 25°C und einem Äquivalentgewicht von 890 wurden vermischt. Es wurde eine einheitliche Lösung mit einer Viskosität von 11 000 cP erhalten.

Der flüssigen Mischung wurden nun 0,5 g Siliconöl, 1,2 g Wasser und 0,5 g N-Äthylmorpholin zugegeben und dann 12,5 g Diisocyanat zugefügt. Die Mischung wurde in eine Form von 880 ccm Fassungsvermögen gegossen, die in 6 Minuten durch den durch chemische Reaktion gebildeten Schaum gefüllt war. Das Reaktionsprodukt verfestigte sich in 20 Minuten. Nach 24stündiger Aushärtung bei 70°C zeigte das Produkt wenig Schrumpfung, einheitliche, kleine Zellen und geringe Zugfestigkeit.

Zu Vergleichszwecken wurde ein ähnlicher Versuch mit dem Produkt gemäß Versuch A durchgeführt:

Das Produkt von Versuch A konnte nur ohne Verdünnung verwendet werden, da sonst eine Verfestigung stattfand. Zu 50 g der Verbindung von Versuch A wurden zuerst 0,5 g eines oberflächenaktiven Siliconöls und dann 1 g Wasser und 0,5 g N-Äthylmorpholin zugegeben. Anschließend wurden 7 g des Diisocyanates zugefügt, wodurch ein sehr viskoses Material gebildet wurde, dessen Volumen sich nur leicht ausdehnte und das sich nur langsam zu einem Feststoff verfestigte. Nach 24 Stunden bei 70°C besaß das Material sehr wenig Festigkeit und schien den in üblicher Weise hergestellten Produkten unterlegen.

Beispiel 2

25 g des Reaktionsproduktes von Versuch C, 25 g des Triols von Beispiel 1 und 0,5 g des Siliconöls wurden vermischt und eine Lösung einer Viskosität von 15 000 cP erhalten. Dann wurden 1,8 g Wasser und 0,5 g N-Äthylmorpholin und schließlich 18,5 g des Diisocyanates zugefügt. Die Mischung bildete in einer Form von 1200 ccm Fassungsvermögen langsam einen Schaum, der die Form schließlich bis oben füllte. Die Masse verfestigte sich in 25 Minuten zu einem widerstandsfähigen Feststoff. Nach 24stündiger Aushärtung bei 70°C wurde ein ausgezeichnetes zellförmiges Material mit sehr hoher Belastungsfähigkeit, ausgezeichneter Struktur und guter Festigkeit erhalten. Dieses Material war dem durch den folgenden Kontrollversuch erhaltenen Material weit überlegen.

Hierbei wurden übliche Polyole verwendet, wobei das Verhältnis

$$\frac{\text{NCO}}{\text{X}}$$

auf 2,8 gehalten und dasselbe Verhältnis von Wasser und Diisocyanat wie oben verwendet wurde. Es wurden 25 g Polypropylenätherdiol gemäß Versuch A, 25 g des oben verwendeten Triols und 0,1 g Siliconöl vermischt und eine Lösung niedriger Viskosität (480 cP) erhalten, zu der 1,45 g Wasser und 0,5 g N-Äthylmorpholin und anschließend 13,5 g des Diisocyanates zugegeben wurden. Die flüssige Mischung wurde in eine 800-ccm-Form gegossen. Beim Verschäumen entwich ein beträchtlicher Teil des gasförmigen CO₂, und nur die Hälfte des Fassungsvermögens der Form war mit Schaum gefüllt. Zur Erzielung eines einigermaßen elastischen Produktes mußte der Schaum 1 Woche bei 70°C ausgehärtet

werden. Das Produkt besaß eine sehr grobe Zellstruktur.

Beispiel 3

Unter Verwendung von Methylmethacrylat als einem der reaktionsfähigen Monomeren wurde aus der folgenden Mischung wie in Versuch B in bekannter Weise ein Mischpolymerisat hergestellt:

Methylmethacrylat	300 g
Äthylhexylacrylat	100 g
Acrylsäure	60 g
Polypropylenätherdiol gemäß Versuch A	500 g

Als Katalysator wurden 2 g Azo-bis-butyronitril und 1 g Benzoylperoxyd verwendet. Es wurde eine viskose Lösung erhalten, die in derselben Weise wie die Produkte der Versuche B und C verwendet werden konnte. Diese Lösung besaß ein Äquivalentgewicht von 1200 und lieferte bei erfindungsgemäßer Verwendung einen Schaumstoff von besserer Qualität als das Styrolterpolymerisat von Versuch B.

In diesem Beispiel waren alle bei der Polymerisation verwendeten Bestandteile von aliphatischer Natur.

Beispiel 4

Zur Herstellung eines zellförmigen Polyurethans wurde das Produkt von Versuch E mit einem Diisocyanat umgesetzt, wobei ein Katalysator verwendet wurde, der hauptsächlich wirksam bei der Katalyse der Reaktion zwischen den Isocyanat- und Hydroxylgruppen war, nämlich ein Zinnoctoat. Das NCO:OH-Verhältnis war 4.

25 g der Lösung von Versuch E wurden mit 25 g eines Triols mit einem Molekulargewicht von 4000 gemischt. Es wurde eine Lösung mit einer Viskosität von 15 000 cP erhalten, die leicht verarbeitet und behandelt werden konnte. Zur Verbesserung der Schaumstabilität wurde 0,5 g Siliconöl zugefügt. Danach wurden 15,5 g Toluylendiisocyanat (80% 2,4- und 20% 2,6-Isomeres) zugegeben. Diese Zugabe verringerte die Viskosität des Materials auf 3000 cP und ermöglichte ein leichtes Mischen mit den restlichen Bestandteilen, nämlich:

Zinnoctoat	0,2 g
Wasser	1,4 g
N-Äthylmorpholin	0,5 g

Es wurde ein Schaumstoff erhalten, der nach 30 Minuten Aushärtung bei 80°C völlig verfestigt war und aus der Form genommen werden konnte. Die Dichte betrug 0,032 g/ccm, die Zellen waren klein und einheitlich (etwa 0,5 mm Durchmesser), die Druckdurchbiegung (RMA) bei 25%iger Kompression nach 5tägiger Alterung betrug 16,3 kg. Die letztere Zahl war wesentlich höher als bei einem Schaumstoff, der hergestellt worden war, indem an Stelle der Polymerisatlösung im obigen Produkt ein Diol verwendet wurde, und der eine ähnliche Dichte und eine RMA-Druckdurchbiegung von nur 6,8 kg bei 25%iger Kompression hatte.

Beispiel 5

Die Folieneigenschaften des Reaktionsproduktes von Versuch E wurden wie folgt festgestellt: 25 g der Polymerisatlösung von Versuch E und 25 g des Triols von Beispiel 4 wurden mit 4,5 g des oben verwendeten Toluylendiisocyanates vermischt, was

ein NCO:OH-Verhältnis von 1,1 ergab. Diese Lösung blieb 24 Stunden flüssig, worauf sie zu gelieren begann. Es wurde eine Folie gegossen und 3 Tage bei 60°C aushärten gelassen, wobei sie der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war. Die erhaltene 0,5 mm dicke Folie besaß eine Zugfestigkeit von 245 kg/cm² und eine Dehnung von 80%.

Vergleich

Unter Verwendung von 25 g des Triols von Beispiel 4, 25 g des Diols von Beispiel 4 und 4,5 g Toluyldiisocyanat wurde eine Lösung erhalten, die

in einem geschlossenen Behälter über 1 Woche unverändert blieb. Wie oben wurde eine Folie gegossen, die sich erst nach 5 Tagen verfestigte. Nach 7 Tagen an der Luft besaß die Folie eine Zugfestigkeit von 56 kg/cm² und eine Dehnung von 20%. Sie war viel weicher und kautschukartiger als das Produkt, das die polymere Lösung von Versuch B enthielt.

Im folgenden wird eine weitere Liste von erfindungsgemäß verwendbaren Polymerisationslösungen gegeben. Bei diesen Reaktionen wurde als Polymerisationskatalysator 0,25% Azo-bis-butyronitril, berechnet auf die Monomeren, verwendet.

Beispiel	Monomeres	Menge g	Lösungsmittel	Menge g
6	Vinylacetat	300	Polypropylenglykol gemäß Versuch A	900
	Äthylhexylacrylat	60		
	Acrylsäure	60		
7	Itaconsäure (H ₂ SO ₄ 0,2 g)	100	Polypropylenglykol mit Molekulargewicht von 1000 und Äquivalentgewicht von 500	200
8	Styrol	130	Polypropylenglykol mit Molekulargewicht von 400 und Äquivalentgewicht von 200	230
	Itaconsäure	52		
9	Styrol	220	Polypropylenglykol gemäß Versuch A	500
	Äthylhexylacrylat	124		
	Itaconsäure	62		
10	Styrol	100	desgl.	210
	Di-n-butylitaconat	52		
	Itaconsäure	48		
11	Butylacrylat	220	desgl.	300
	Acrylsäure	72		
12	Butylaminoäthylmethacrylat	124	desgl.	400
13	Methylmethacrylat	300	desgl.	500
	Äthylhexylacrylat	100		
	Oxyäthylmethacrylat	64		
14	Styrol	260	Polypropylenglykol gemäß Beispiel 8	500
	Methacrylsäure	1480		
15	Styrol	260	Polypropylenglykol gemäß Versuch A	500
	Acrylsäure	148		
16	Styrol	260	Polypropylenglykol gemäß Beispiel 7	500
	Acrylsäure	148		
17	Styrol	260	Polypropylenglykol gemäß Beispiel 8	500
	Acrylsäure	148		

Mit diesen Polymerisationslösungen konnten ebenso vorteilhafte vernetzte Polyurethane in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Beispiel 18

Polyol A wurde hergestellt, indem man 20 Gewichtsteile Acrylnitril in 80 Gewichtsteilen eines Propylenoxyadduktes von Glycerin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3000 und einer durchschnittlichen Hydroxylzahl von 56,0 polymerisierte. Das Produkt besaß eine durchschnittliche Hydroxylzahl von 49,0 und eine Brookfield-Viskosität von 4700 cP bei 25°C.

Zur Analyse des Mischpolymerisates wurden 3820 g Polyol A mit 15 l Aceton behandelt, die entstandene Ausfällung hierauf in 3,8 l frischem Aceton mechanisch dispergiert, filtriert und bei einer Temperatur

von 50°C und einem Druck von 5 mm/Hg innerhalb von 45 Stunden getrocknet. Insgesamt blieben 767 g eines blaßgelben Feststoffes der folgenden Eigenschaften und Zusammensetzung zurück:

Reduzierte Viskosität in Dimethylformamid	0,59
Hydroxylzahl	14,9
Elementaranalyse: C 64,43, H 7,25, N 20,14.	

Die Probe enthält somit 76,2% Polyacrylnitril und 23,8% des Propylenoxyadduktes von Glycerin. Die errechnete Hydroxylzahl dieser Mischung ist 13,3. Infrarotspektrum (Nujol Mull): Starke breite Absorption bei 1100 cm⁻¹ (Äther) und starke scharfe Absorption bei 2240 cm⁻¹ (Nitril).

Zu Vergleichszwecken wurde Polyol B hergestellt, indem man 20 Gewichtsteile der oben beschriebenen

in Aceton unlöslichen Ausfällung aus Polyol A mit 80 Gewichtsteilen eines Propylenoxydadduktes von Glycerin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3000 und einer durchschnittlichen Hydroxylzahl von 56,0 mechanisch vermischte. Das so gebildete Material besaß eine durchschnittliche Hydroxylzahl von 48,5 und eine Brookfield-Viskosität von 6200 cP bei 25°C.

Ebenfalls zu Vergleichszwecken wurde Polyol C hergestellt, indem man 20 Gewichtsteile von auf übliche Weise hergestelltem Polyacrylnitril mit einer reduzierten Viskosität im Dimethylformamid von 0,46 mit 80 Gewichtsteilen eines Propylenoxydadduktes von Glycerin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3000 und einer durchschnittlichen Hydroxylzahl von 56,0 mechanisch vermischte. Wie für Polyol A beschrieben, wurde das in Aceton unlösliche Polymerisat gewonnen. Das Infrarotspektrum des so fast quantitativ gewonnenen Polymerisates ließ nur einen schwachen Ätherabsorptionsstreifen (1100 cm^{-1}) erkennen, und dies zeigt ein nahezu vollständiges Fehlen der für Polyäther üblichen Infrarotbande an.

Unter Verwendung eines jeden der oben beschriebenen rohen, nicht gereinigten Polyole wurden Polyurethanschaumstoffe aus den folgenden Komponenten hergestellt:

Komponente

Polyol	100 g
Silicon L-520 (ein Mischpolymerisat aus Triäthoxydimethylpolysiloxan mit einem Molekulargewicht von 1524 und einem mit einem Monobutoxyrest blockierten Polyoxyäthylenoxypropylenglykol, das 50 Gewichtsprozent Oxyäthyleneinheiten enthält und dessen Molekulargewicht 1500 betrug) ..	2 g
Wasser	3,5 g
Tetramethylbutandiamin	0,1 g
Zinn(II)-octoat	0,3 g
Toluylendiisocyanat	5% Überschuß

Jede Mischung wurde gerührt und, sobald sie zu verschäumen begann, in eine offene Form gegeben. Die Eigenschaften der erhaltenen Schaumstoffe sind in der nachfolgenden Tabelle beschrieben:

	Polyol		
	A	B	C
Zugfestigkeit in kg/cm^2	1,862	1,505	Der hieraus hergestellte Schaum fiel zusammen, war brüchig und klumpig
Dehnung in %	112	104	
Dichte in g/cm^3	0,027	0,029	
Druckbelastung 25%	1,20	1,01	
65%	2,41	2,29	
90%	11,40	12,20	
Rückprallelastizität in %	38,3	38,1	

Diese Daten zeigen, daß mittels des erfindungsgemäß zu verwendenden Polyols A die besseren Schaumstoffe erhalten werden.

Neben den bereits erwähnten verschiedenen Vorteilen des erfindungsgemäßen Verfahrens und der danach verbessert hergestellten Produkte können erfindungsgemäß aber noch weitere Vorteile erzielt werden. So macht z. B. die Verwendung eines reaktionsfähigen Lösungsmittels an Stelle eines inerten Verdünnungsmittels seine Entfernung vom fertigen Produkt unnötig und vermeidet eine Schrumpfung, die eine solche Entfernung zwangsläufig begleitet.

Ein weiterer Vorteil liegt in der Verwendung der erfindungsgemäßen Lösungen zur Erhöhung der Viskosität der bei der Herstellung der Polyurethane verwendeten zusammengesetzten Mischung, wodurch die Fließeigenschaften dieser Mischung verbessert werden. Bei der Herstellung zellförmiger expandierter Produkte verhindert die hohe Viskosität der Mischung ein Entweichen von Gasen aus den Schaumzellen, und es kann ein Produkt mit feinerer Struktur hergestellt werden. Dies wäre andernfalls in einem »Einstufen«-Verfahren relativ schwierig. Daher gilt nun die bisher bekannte Einschränkung auf die Verwendung hochviskoser Polyester und Vorpolymerisate für die Polyurethanschaumstoffherstellung nicht mehr. Auf diese Weise kann das sogenannte »Einstufen«-Verfahren wirksamer angewendet werden.

Weiterhin verbessert das erfindungsgemäße Verfahren die Belastungseigenschaften der Schaumprodukte sowie die Zugfestigkeit der Schaumstoffe. Bei Herstellung nichtporöser Folien durch das erfindungsgemäße Verfahren können deren Härte, Biegsamkeit, Abriebfestigkeit, Zugfestigkeit, Dehnung und Rückpralleigenschaften und ganz allgemein alle physikalischen Eigenschaften in günstiger Weise abgeändert werden.

Das äußerst wandlungsfähige erfindungsgemäße Verfahren macht die Herstellung von Produkten mit einer Vielzahl von Eigenschaften möglich und kann in wirksamer Weise nicht nur zur Herstellung zellförmiger Polyurethanprodukte, sondern auch für Folien, Überzüge, gegossene oder geformte Gegenstände usw. verwendet werden. Wie bekannt, können zellförmige Polyurethane erhalten werden, indem die Polyurethanreaktion in Anwesenheit eines Gas produzierenden Mittels, wie z. B. Wasser, Fluorkohlenwasserstoffe usw., eingeleitet wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls verschäumten Polyurethanen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit Lösungen von gegebenenfalls filmbildenden, gegebenenfalls stickstoffhaltigen, aktive H-Atome aufweisenden Polymerisaten mit mit Isocyanaten reaktionsfähigen Gruppen sowie gegebenenfalls Wasser unter Formgebung, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungen von aktiven Wasserstoffatomen aufweisenden Lösungsmitteln mit darin durch Polymerisation von α, β -ungesättigten Monomeren hergestellten, aktive H-Atome aufweisenden Polymerisaten verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungen von filmbildenden Homopolymerisaten verwendet werden, die durch Polymerisation eines äthylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einer mit der NCO-Gruppe des Polyisocyanates reaktionsfähigen Gruppe, vorzugsweise einer $-\text{COOH}$ -, $-\text{OH}$ -, $-\text{NH}_2$ -,

$=\text{NH-}$, $\equiv \text{N-}$, $-\text{SH-}$ oder $-\text{CONH}_2$ -Gruppe, in Lösung erhalten worden sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungen von filmbildenden Mischpolymerisaten verwendet werden, die durch Polymerisation von mindestens zwei Arten äthylenisch ungesättigter Monomere in Lösung erhalten worden sind, wobei mindestens eine Art der Monomeren mindestens eine mit der NCO-Gruppe des Polyisocyanates reaktionsfähige Gruppe, vorzugsweise eine $-\text{COOH-}$, $-\text{OH-}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH-}$, $\equiv \text{N-}$, $-\text{SH-}$ oder $-\text{CONH}_2$ -Gruppe, enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungen von filmbildenden Polymerisaten verwendet werden, die mit Polyolen, Polyglykolen, Ätheralkoholen oder Polyestern mit einendständiges, aktives Wasserstoffatom enthaltenden Gruppen als reaktionsfähiges Lösungsmittel für die Polymerisate erhalten worden sind.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Britische Patentschrift Nr. 851 668.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung ist ein Prioritätsbeleg ausgelegt worden.